

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-158257

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl.

C08G 63/183
C08G 63/86
C08L 67/02

(21)Application number : 09-326053

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 27.11.1997

(72)Inventor : YOSHIDA YOICHI
SATO KIMIHIKO

(54) POLYETHYLENE NAPHTHALENEDICARBOXYLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyethylene naphthalenedicarboxylate which has an improved hue, is excellent in clarity, and is suitable for producing packaging materials such as bottles and sheets.

SOLUTION: This polyethylene naphthalenedicarboxylate is formed from an acid component mainly comprising a naphthalenedicarboxylic acid and a glycol component mainly comprising ethylene glycol, contains a cobalt compd., a manganese compd., a phosphorus compd., and an antimony compd. in amts., based on the acid component, satisfying the following relations: (1) $\text{Co} \leq 30 \text{ mmol.}\%$, (2) $10 \leq \text{Mn} \leq 60 \text{ mmol.}\%$, (3) $0.7 \leq \text{P}/(\text{Mn} + \text{Co}) \leq 1.5$ (molar ratio), and (4) $5 \leq \text{Sb} \leq 40 \text{ mmol.}\%$ (provided Sb is the number of moles in terms of antimony trioxide), and further contains a dye.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3782881

[Date of registration] 17.03.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-158257

(43)公開日 平成11年(1999)6月15日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 63/183

C 0 8 G 63/183

63/86

63/86

C 0 8 L 67/02

C 0 8 L 67/02

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-326053

(22)出願日

平成9年(1997)11月27日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 吉田 陽一

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会
社松山事業所内

(72)発明者 佐藤 公彦

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会
社松山事業所内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート

(57)【要約】

【課題】 色相が改善され、透明性に優れたボトル及びシート等の包装材料成形に適したポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを得る。

【解決手段】 ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであって、コバルト化合物、マンガン化合物、リン化合物およびアンチモン化合物を、酸成分に対して下記式(1)～(4)を満たす量含有し、更に染料を含有することを特徴とする色相の改善されたポリエチレンナフタレンジカルボキシレート。

(1) $C o \leq 30$ ミリモル%

(2) $10 \leq M n \leq 60$ ミリモル%

(3) $0.7 \leq P / (M n + C o) \leq 1.5$ (モル比)

(4) $5 \leq S b \leq 40$ ミリモル%

(但し、S bは三酸化アンチモンとしてのモル数とする)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであって、コバルト化合物、マンガン化合物、リン化合物およびアンチモン化合物を、酸成分に対して下記式(1)～(4)を満たす量含有し、更に染料を含有することを特徴とする色相の改善されたポリエチレンナフタレンジカルボキシレート。

(1) $\text{Co} \leq 30$ ミリモル%

(2) $10 \leq \text{Mn} \leq 60$ ミリモル%

(3) $0.7 \leq \text{P} / (\text{Mn} + \text{Co}) \leq 1.5$ (モル比)

(4) $5 \leq \text{Sb} \leq 40$ ミリモル%

(但し、Sbは三酸化アンチモンとしてのモル数とする)

【請求項2】 染料が青色染料及び／又は紫色染料である請求項1に記載のポリエチレンナフタレンジカルボキシレート。

【請求項3】 ポリマーの固有粘度が0.6～0.8である請求項1に記載のポリエチレンナフタレンジカルボキシレート。

【請求項4】 染料がアントラキノン系有機染料であることを特徴とする請求項1に記載のポリエチレンナフタレンジカルボキシレート。

【請求項5】 染料の含有量がポリエチレンナフタレンジカルボキシレートポリマーに対して0.1～10ppmの範囲である請求項1に記載のポリエチレンナフタレンジカルボキシレート。

【請求項6】 固有粘度が0.4～0.6のプレポリマーを固相重合して製造された請求項1に記載のポリエチレンナフタレンジカルボキシレート。

【請求項7】 ボトルに成形した際の胴部ヘーズが2%以下である請求項1に記載のポリエチレンナフタレンジカルボキシレート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリエチレンナフタレンジカルボキシレートに関し、更に詳しくは色相が改善され、透明性に優れたボトル及びシート等の包装材料に適したポリエチレンナフタレンジカルボキシレートに関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートはポリエチレンテレフタレートに比べて耐熱性、ガスバリアー性、耐薬品性、等の基本物性が優れていることから近年ボトル(容器)やシート材等に使用されつつあり、ポリエチレンテレフタレートとのブレンド使用または単独使用による数多くの提案がなされている。

【0003】 中でも飲料用ボトルに使用される材料については商品価値の点から色相、透明性等の優れた物性が強く要求されている。

【0004】 ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートはポリエチレンテレフタレートと同様な触媒を用いた重合反応で製造することができ、特にゲルマニウム触媒を重縮合触媒として用いると色相、結晶性の点から好ましいものを得ることができる。

【0005】 特開平9-77859号公報、特願平9-20402号公報には、ゲルマニウム触媒を用いたポリエチレンナフタレンジカルボキシレートが提案されている。

10 【0006】 しかしながら、ゲルマニウム触媒はコスト及び触媒活性の点から問題もあり、重縮合触媒としてアンチモン化合物を使用する必要が生じてきた。重縮合触媒にアンチモン化合物を用いることによりコスト、重合活性は良化するものの、アンチモン触媒に起因する析出粒子によりボトル成形時にヘーズが高くなるという問題点が生じた。

20 【0007】 これを解決するために特願平9-51636で特定の触媒種、量を限定することにより透明性の高いポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを得ることができ、また色相の点でもある程度改善された。

【0008】 しかしながら、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートポリマーはその熔融粘度の高さから重縮合条件、成形条件によっては着色も大きく色相に関しては必ずしも十分とは言えなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記問題点に注目してなされたものであり、触媒種、量を限定することによってポリエチレンナフタレンジカルボキシレートの透明性を維持しつつ、更に色相の改善されたポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであって、コバルト化合物、マンガン化合物、リン化合物およびアンチモン化合物を、酸成分に対して下記式(1)～(4)を満たす量含有し、更に染料を含有することを特徴とする色相の改善されたポリエチレンナフタレンジカルボキシレートである。

(1) $\text{Co} \leq 30$ ミリモル%

(2) $10 \leq \text{Mn} \leq 60$ ミリモル%

(3) $0.7 \leq \text{P} / (\text{Mn} + \text{Co}) \leq 1.5$ (モル比)

(4) $5 \leq \text{Sb} \leq 40$ ミリモル%

(但し、Sbは三酸化アンチモンとしてのモル数とする)

50 【0011】 本発明のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートにおける主たる酸成分としてのナフタレンジカルボン酸とは2,6-ナフタレンジカルボン酸及び／又は2,7-ナフタレンジカルボン酸である。主たると

は全酸成分に対して70モル%以上であり、好ましくは80モル%以上である。

【0012】本発明のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートには全酸成分の30モル%未満の範囲で他の酸成分を共重合することができる。共重合可能な酸成分として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、テレラリンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；グリコール酸、p-オキシ安息香酸等のオキシ酸等があげられる。

【0013】本発明のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートにおける主たるグリコール成分としてのエチレングリコールは全ジオール成分に対して70モル%以上存在する必要があるが、30モル%未満の範囲でトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA等が共重合されていてもよい。

【0014】酸成分及び／又はグリコール成分が30モル%を越えて共重合される場合、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート本来の物性が劣る。

【0015】本発明のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートは、製造するにあたり、エステル交換反応においてナフタレンジカルボン酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールに、全酸成分に対してコバルト化合物30ミリモル%以下及びマンガン化合物10～60ミリモル%を触媒として添加する。

【0016】コバルト化合物は、添加することによりエステル交換反応触媒効果に加え、更なる色相改善効果がある。コバルト化合物の添加量が酸成分に対して30ミリモル%を越えると、得られるポリマーの黄色化は緩和されるものの、色相が灰色化する。

【0017】マンガン化合物は全酸成分に対して10ミリモル%未満ではエステル交換反応が不十分なものとなり、これに続く重合反応および固相重合反応速度の低下をもたらす。マンガン化合物を全酸成分に対して60ミリモル%を越えて添加すると触媒残渣による析出粒子の影響によりボトル等に成形した際透明性の点で劣る。

【0018】更に、エステル交換反応触媒を失活させるためリン化合物を添加する必要がある。リン化合物の添加量はコバルト化合物及びマンガン化合物の合計モル数に対して0.7～1.5モル倍の添加量とする必要がある。添加量が0.7モル倍より少ないと、エステル交換反応触媒が十分失活されず熱安定性、色相の点で問題がある。また添加量が1.5モル倍を越えると熱安定性の

点で問題がある。

【0019】本発明において使用されるコバルト化合物及びマンガン化合物は、酸化物、塩化物、炭酸塩、酢酸塩、カルボン酸塩として用いることが可能であり、就中、酢酸塩が好ましい。

【0020】リン化合物としては、正リン酸、リン酸エステル又はリン酸トリエステル等が用いられるが、就中、トリメチルホスフェート又は少なくとも一つの基をヒドロキシアルキル基若しくはヒドロキシ（ポリアルキレングリコール）基で置き換えられたリン酸エステルが好ましい。

【0021】重合触媒としては、コストの点からアンチモン化合物を使用するが、就中、三酸化アンチモンが好ましい。アンチモン化合物の添加量としては酸成分に対して5～40ミリモル%である。5ミリモル%未満の場合重合反応速度が低下し、生産性が低く問題がある。40ミリモル%を越える場合、熱安定性が劣るため成形時の物性低下及び色相悪化が生じる。

【0022】上記コバルト化合物、マンガン化合物、リン化合物及びアンチモン化合物の添加時期としては、コバルト化合物及びマンガン化合物はエステル交換反応開始前からエステル交換反応初期の間に添加することが好ましい。

【0023】アンチモン化合物については重縮合反応初期までに添加すれば特に添加時期は限定されず、上記コバルト化合物、マンガン化合物と同時に添加しても良く、また単独で添加してもよい。

【0024】また添加方法としては、上記コバルト化合物、マンガン化合物、アンチモン化合物の全てを加熱混合後添加してもよく、任意の2種を加熱混合後添加してもよい。

【0025】リン化合物の添加時期としては、エステル交換反応が実質的に終了した後、固有粘度が0.3に達するまでに添加することが好ましい。

【0026】一方、本発明においては染料を添加する。添加せしめる染料としては、青色染料及び／又は紫色染料が好ましい。これらの染料の中でも、アントラキノ系の有機染料が好ましい。

【0027】アントラキノ系有機染料としては1,4-ビス(2,4,6-トリメチルアニリノ)-9,10-アントラキノ、1-ヒドロキシ-4-((3-ヒドロキシメチル)フェニルアニリノ)-9,10-アントラキノ、1,4,5,8-テトラアミノ-9,10-アントラキノ、3-ヒドロキシ-1-(4-メチルフェニルアニリノ)-9,10-アントラキノ、1,4-ジアミノ-9,10-アントラキノ等があげられる。就中、1,4-ビス(2,4,6-トリメチルアニリノ)-9,10-アントラキノ、3-ヒドロキシ-1-(4-メチルフェニルアニリノ)-9,10-アントラキノが好ましい。

【0028】但し、得られるポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを飲料用途等の食品に直接触れる包装材料に使用する場合においては使用される染料は限定される場合がある。

【0029】使用される染料の添加量としてはポリエチレンナフタレンジカルボキシレートに対して0.1~10ppmであることが好ましい。0.1ppm未満の場合、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートポリマーへの着色が十分ではなく、色相改善効果が小さく、逆に10ppmを越える場合外観上好ましくないことに加え、透明性が低下するため好ましくない。

【0030】得られるポリエチレンナフタレンジカルボキシレートの固有粘度は0.6~0.8であることが好ましい。固有粘度が0.6未満の場合得られるポリエチレンナフタレンジカルボキシレートをボトルに成形する際、結晶化が容易に進行し得られるボトルの透明性が劣るばかりでなく、熔融粘度が低いためにブロー成形性の点で劣り好ましくない。0.8を越える場合には熔融粘度が高いためにボトルプリフォームを射出成形する際困難となり、成形温度を高くせざるをえなくなり、ポリマーの着色が大きくなり好ましくない。また、分解生成物であるアルデヒド類の発生も多くなりボトル成形後に充填した飲料物の味覚を損なうという問題点も生じるため好ましくない。

【0031】このような問題を解決するため熔融重縮合したプレポリマーを固相重合することにより固有粘度を上げる方法が一般的である。その際、最終的に得られるポリエチレンナフタレンジカルボキシレートの物性を損なわないようするためにはプレポリマーの固有粘度を0.4~0.6の範囲とすることが好ましい。プレポリマーの固有粘度が0.4未満の場合、熔融重縮合反応終了後ポリマーをチップ化する際、割れチップが多発し、形状の均一性がなくなり固相重合反応後のポリマー品質にばらつきが生じるだけでなく、固相重合への負荷が増加し、生産性が低下するという点で好ましくない。プレポリマーの固有粘度が0.6を越える場合には前述の通り熔融重縮合段階での着色、分解によるアルデヒド類の発生の点で好ましくない。

【0032】アルデヒド類は少なければ少ない程よいが、ボトル成形後充填される飲料物の味覚の点からは少なくとも20ppm、好ましくは10ppm以下であることが望ましい。アルデヒド類が20ppmを越えて含有される場合ボトル充填中にアルデヒド類が溶出し充填物の味覚を損なうため好ましくない。

【0033】かくして得られるポリエチレンナフタレンジカルボキシレートから成形されたボトルの胴部ヘーズは2%以下である必要がある。これは厚み300 μ mのときの値である。2%を越えるヘーズの場合、外観上好ましくない。ボトルの厚みは通常200 μ m~500 μ mである。

【0034】本発明のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートは必要に応じて抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の各種添加剤を含有してもよい。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。各種特性は下記の通り測定した。

【0036】・固有粘度：フェノール/テトラクロロエタン=6/4（重量比）混合溶媒を用いて35℃で測定した溶液粘度から算出した。

【0037】・カラー測定：日本電色工業社製Z-1001DPを用いて測定した。但し、熔融重合品のカラーは測定前に170℃で1時間結晶化处理を実施後測定した。

【0038】・ヘーズ：ポリマーを160℃で5時間乾燥した後、名機製作所製射出成形機100DMを用いて成形温度305℃で55gのプリフォームを成形し、これをブロー延伸し内容積1.5リットル、胴部肉厚300 μ mのボトルとした。このボトルの胴部を切り出し日本電色工業社製濁度計にて測定した。

【0039】・アセトアルデヒド量：サンプルを凍結粉碎した後、日立社製HS-GCにて測定した。

【0040】[実施例1] 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル100重量部とエチレングリコール51重量部を酢酸マンガン四水塩0.030重量部（30ミリモル%）をエステル交換触媒として用い、更に1, 4-ビス（2, 4, 6-トリメチル）アントラキノン0.0005重量部、三酸化アンチモン0.032重量部（27ミリモル%）を重縮合触媒として添加し、常法に従ってエステル交換反応させ、トリメチルホスフェート0.023重量部（40ミリモル%）を添加しエステル交換反応を終了せしめた。

【0041】次いで高温、高真空下で常法により重縮合反応を行ったあと、ストランド型のチップ状のポリマーを得た。得られたポリマーの固有粘度は0.50であった。

【0042】引き続き上記ポリマーを240℃以下、1.0mmHg以下の高温高真空下で常法により固相重合し、固有粘度0.70のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを得た。得られたポリマーを305℃にて射出成形後、ブロー延伸し1.5リットルのボトルを得た。得られたボトルのヘーズは1.1であった。

【0043】[比較例1] 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル100重量部とエチレングリコール51重量部をエステル交換反応後、重縮合反応せしめるに際し、1, 4-ビス（2, 4, 6-トリメチル）アントラキノン添加しないこと以外は実施例1と同様にしてポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを得た。得られたポリマーの透明性は維持されているものの、色相の点では劣った。

【0044】[実施例2] 2, 6-ナフタレンジカルボ

ン酸ジメチルエステル100重量部とエチレングリコール51重量部を酢酸コバルト四水塩0.010重量部(10ミリモル%)、酢酸マンガン四水塩0.020重量部(20ミリモル%)をエステル交換触媒として用い、更に1,4-ビス(2,4,6-トリメチル)アントラキノン0.0005重量部、重縮合触媒としての三酸化アンチモン0.012重量部(10ミリモル%)を添加し、常法に従ってエステル交換反応させた後、トリメチルホスフェート0.023重量部(40ミリモル%)を添加しエステル交換反応を終了せしめた。次いで10常法に従い重縮合反応を行った後、固相重合工程を経て*

*得られたポリマーをボトルに成形したときのヘーズは1.2であった。

【0045】[実施例3～5、比較例2～5]酢酸コバルト四水塩、酢酸マグネシウム四水塩、トリメチルホスフェート、三酸化アンチモン及び染料を表の通りとして、他は実施例1と同様にしてポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを得た。得られたポリマーの品質及びボトル成形時のヘーズ測定結果を合わせて表に示した。

【0046】

【表1】

	触媒組成 (ミリモル%) ¹⁾					染料 ²⁾ (ppm)	プレポリマー IV	固相重合			成形ボトル ボトルヘーズ
	Co	Mn	P	Sb	P/(Co+Mn)			IV	Col-L	Col-b	
実施例1	—	30	40	27	1.3	5	0.51	0.71	76	-8.6	1.1
“ 2	10	20	40	10	1.3	5	0.50	0.72	79	-9.7	1.2
“ 3	10	30	40	10	1.0	2	0.50	0.70	75	-3.1	1.2
“ 4	5	20	30	20	1.2	3	0.50	0.70	72	-7.4	1.5
“ 5	5	20	30	10	1.2	2	0.49	0.71	75	-6.7	1.0
比較例1	—	30	40	27	1.3	—	0.50	0.71	80	0.1	1.6
“ 2	60	30	130	27	1.4	—	0.50	0.70	66	-5.2	4.5
“ 3	5	30	40	27	1.1	—	0.45	0.56	77	-2.0	偏肉
“ 4	25	50	70	40	0.9	—	0.51	0.74	70	-2.5	4.1
“ 5	10	30	20	10	0.5	—	0.51	0.72	75	3.7	1.2

¹⁾ 酸成分に対するモル%

²⁾ 1,4-ビス(2,4,6-トリメチルアニリノ)-9,10-アントラキノン

【0047】

【発明の効果】本発明のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートは色相、透明性に優れており、ボトル及び

シートに成形すると商品価値ボトル及びシートを得ることができる。